



(2,000円)

特 許 願 (特) 後記号なし

昭和 49 年 12 月 25 日

特許庁長官 斎藤 英 雄 殿

1. 発明の名称

狭い範囲の分子量分布を有するポリビニルアルコールを得る方法

2. 発明者

岡山県倉敷市酒造 1 6 6 0

池田 耕太郎 (ほか 8 名)

3. 特許出願人

(108) 株式会社 クラレ
代表取締役 仙石 夏

4. 代理人

東京都中央区日本橋3丁目10番5号
徳力ビル 株式会社クラレ内
電話 東京 03 (271) 1321 (代表)
(6747) 札幌 本 多 堅 50 004084

明 細 書

1. 発明の名称

狭い範囲の分子量分布を有するポリビニルアルコールを得る方法

2. 特許請求の範囲

ポリビニルアルコールに対する沈殿剤と水との、しかも70℃以上の沸点を有する混合溶液中で、粒状、糸状、または皮膜状ポリビニルアルコールを70℃以上の温度で浸漬処理することにより、狭い範囲の分子量分布を有するポリビニルアルコールを得る方法

3. 発明の詳細な説明

本発明は狭い範囲の分子量分布を有するポリビニルアルコール（以下PVAと略記する）を得る方法に関する。更に詳しくは解像力および耐蝕性が改善されたネガ型レジストのための狭い範囲の分子量分布を有するPVAを得る方法に関する。

写真技術により特定の部分に活性剤に耐える

① 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 51-125155

④公開日 昭51.(1976)11.1

②特願昭 50-4084

②出願日 昭49.(1974)12.25

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号

7438 48	6147 4A	7342 45
7438 48	7265 46	7224 37
7202 48	6906 46	6258 37
	7253 45	

⑤日本分類

25(1)C13/1
25(1)C14/1
25(1)A/22
13(1)B5
116 A4/5
103 B/1
26(1)B/3/1
26(1)A5
25(1)A3
25(1)K0

⑤Int.Cl?

C08L 29/04
C08J 3/00
C08J 7/00
C08L 31/02
G03C 1/71
C08F 16/06
C08F 6/00

保護皮膜を形成し、それ以外の部分を活性剤により除去するフォトリソグラフィの技術は精密加工法として近年種々の技術分野で利用されている。特にエレクトロニクス分野では広く取り入れられ、プリント配線、カラーテレビのシャドウマスク、集積回路等の製造においてフォトリソグラフィ技術が重要視されている。フォトリソグラフィ技術において活性剤に耐える保護皮膜（フォトリソレジスト）に要求される性能としては、感光性、基材に対する密着性などがあるが、中でも集積回路の微細化にともなう解像力および耐蝕性が特に重要である。ポリビニルアルコール系レジストは集積回路の製造に用いられ、露光の際に空気中の酸素の影響を受けないという特性が好まれているが従来のポリビニルアルコール系レジストは耐蝕性が劣るという欠点があった。

本発明者らは先に分子量分布および粘度平均値が特定範囲内にあるポリビニルアルコールがすぐれた耐蝕性と解像力を有するという事実を見出し特許出願を行なっている。

限られた分子量分布を有するポリ桂皮酸ビニルを得る方法としてはいくつかあり、ポリ桂皮酸ビニルそのものあるいはPVAまたはポリ酢酸ビニルのカラム分別、分別沈澱、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（以下GPCと略記する）などによる分別、またはリビング重合などの特殊な重合等がある。しかしこれらいずれの方法も繁雑であり、経費が高くつくので工業的製造法としては好ましくない。そこで本発明者らは鋭意研究の結果水系溶剤によつて浸漬処理して得られるPVAを桂皮酸エステル化することが限られた分子量分布を有するポリ桂皮酸ビニルの工業的製造法として既に好適であることを見出し、本発明に至つた。

すなわち本発明によれば、粒状、糸状または皮膜状PVAを、PVAに対する沈澱剤と水との、しかも70℃以上の沸点を有する混合溶液中で、70℃以上の温度で浸漬処理することにより、狭い範囲の分子量分布を有するPVAが得られ、その結果、これを桂皮酸エステル化する

ができる。

これら有機溶剤と水との混合比率は、有機溶剤の種類、PVAの飽和度などにより異なるがPVAを溶剤で浸漬処理して得られるPVAの収率が5～90%、好ましくは10～70%になる様に配合することが好ましい。そして、これら混合された溶液常圧において、70℃以上の沸点を有する必要がある。沸点が70℃以下の場合、PVAの浸漬処理は加圧状態にして行なう必要があり、設備が複雑になる。さらにこれら沈澱剤と水との混合溶液によつてPVAを浸漬処理する温度は70℃以上、さらに80℃以上が好ましく、また混合溶液の沸点にて行なうことが温度制御の容易さの点から特に好ましい。浸漬処理は具体的には溶液中にPVAを浸漬して攪拌すること等によつて進行されるが処理時間は1分間以上が好ましい。PVAの粒子の大きさ、糸の太さまたは皮膜の厚みに特に制限はないが、10 μ m以下であることが実用上好ましい。

ることにより限られた重合度分布を有するポリ桂皮酸ビニルが好適に得られる。

PVAを溶剤法により分別する試みはBoreariewicz(J.Polymer Sci., 8_5, 821 (1959))により薄層フィルムを含水-n-プロパノールにより抽出することによつてなされたがPVAの結晶性のためおよび水溶液どうしの強固な水素結合のために分別は行なわれなかつた。本発明者らは有機溶剤-水系でしかも高温においてPVAを抽出することにより結晶性や水素結合の影響を受けずに分子量により分別することが可能であることを見いだした。

本発明に使用されるPVAは通常ポリビニルエステルの飽和によつて得られるものであり、飽和度は少なくとも70モル%さらに好ましくは85モル%以上が好ましい。本発明で使用されるPVAに対する沈澱剤と水との混合溶液としては、プロピルアルコール、ジオキサン、メチルエチルケトン、ピリジン、エチルアルコール等の有機溶剤と水との混合溶液をあげるこ

本発明では得られるPVAの分子量分布の尺度としては重量平均重合度(P_w)と数平均重合度(P_n)との比を以つて表わされ、この比が小さな値を示すほど分子量分布が狭いことを表わしているが、この表示法に基づく通常のPVAの P_w/P_n は2.0～8.0程度であり、本発明方法で不溶部として得られるPVAの P_w/P_n は、使用するPVAの種類にもよるが、1.9以下である。本発明でいう重量平均重合度と数平均重合度の比はPVAの再酢酸化物のGPC測定により求めた。すなわち 9×10^3 、 10^4 、 8×10^4 、 3×10^5 オングストロームの公称孔径を有する、交叉結合したポリスチレンゲルを詰めたカラムを取りつけたGPC(ウオータース社製モデル200)を用いて、テトラヒドロフラン中において行なわれた。重合度は標準の分布の狭い重合度のポリ酢酸ビニルと溶出容積を比較することにより測定された。

本発明で得られる限られた分子量分布を有するPVAは、例えばピリジン中またはアルカリ

表 1

実施例 番 号	水/n-ブ ロピルアル コール (容 量 比)	処理時間 (時間)	不 溶 部		
			収 率 (重量パー セント)	粘度平均 重合度	Pw/Pn
1	49/51	0.5	8	8980	1.76
2	47/53	2.0	24	2720	1.68
8	45/55	1.0	80	2520	1.84
4	48/52	1.0	64	2280	1.77

中で桂皮酸クロライドによつてエステル化され
限られた分子重分布を有するポリ桂皮酸ビニル
になる。このポリ桂皮酸ビニルは増感剤、安定
剤と共に溶解して用いられ、解像力および耐蝕
性のすぐれたフォトレジストとして集積回路製
造等の微細画像技術分野において特に有用であ
る。

以下に実施例をあげて本発明を更に具体的に
説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら制
約されるものではない。

実施例 1 ~ 4

粘度平均重合度約 1.700、粒径 120 μ 以
下の粒状完全酯化 PVA (Pw/Pn=8.0) 2 g
を所定容重量比の水/n-ブロピルアルコール混
合溶液中に沸点 (87℃) で投入し、所定時間
攪拌を行なつた。上層液を傾斜して除き、沈澱
をアセトンで凝固させてとり出し乾燥した。
結果を表 1 に示す。

(表 1) から ~~塩の水溶液の代わりに沈澱剤と水~~ 10 分間
との混合溶液で処理した場合でも分子重分布の 2 分間除
狭い PVA が得られることが明らかになる。

参考例 1

実施例 2 で得られた PVA 0.4 g を乾燥ビリ
ジン 20 cc 中に加え、100℃にて 8 時間以上
保つてから室温まで冷却した。桂皮酸クロライ
ド 2.3 g をメチルエチルケトン 4 cc に溶解して
滴下投入し、50℃にて 6 時間攪拌した。反応
溶液をアセトン 20 cc にて希釈し、濾過後濾液
を多量の水中に投入してポリマーを沈澱させ、

沈澱をメタノールで洗滌してメチルエチルケト
ンに溶解し水中にポリマーを投入することによ
り再沈澱精製して乾燥した。収率は 1.8 g であ
つた。元素分析により PVA の桂皮酸エステル
化度を測定したところ約 100% であつた。こ
のポリ桂皮酸ビニルを 5-ニトロアセナフテン
とハイドロキノンと共にメチルセロソルブアセ
テートに溶解してレジスト溶液とし、表面を酸
化したシリコンウエハにスピンナーで回転塗
布し、露光、現像、エッチングをして集積回路
製造用レジストとしての性能を評価したところ
解像力、耐蝕性ともに極めて良好であつた。

5. 添付書類の目録

- | | |
|-----------|-----|
| (1) 副 本 | 1 通 |
| (2) 明 細 書 | 1 通 |
| (3) 委 任 状 | 1 通 |

6. 前記以外の発明者

クラレ シ アカブ ヒガシノエ
岡山県倉敷市酒津東青江 2047 の 1

山 田 邦 武

岡山県岡山市渡 1864 の 7

上 田 実

岡山県岡山市延友 189 の 9

今 井 清 和

特許出版人 株式会社 クラレ

代 理 人 弁 理 士 本 多 滋

手 続 補 正 書 (自 発)

6. 補正の内容

明細書第 5. 頁第 7 行目「混合された溶液常圧において、」を「混合された溶液は常圧において、」と訂正する。

昭和 50 年 2 月 28 日

特許庁長官 斎藤 英 雄 殿

1. 事件の表示

昭和 50 年特許願第 4084 号

2. 発明の名称

狭い範囲の分子量分布を有するポリビニルアルコールを得る方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

倉敷市瀬津 1621 番地
(108) 株式会社 クラレ
代表取締役 仙 石 要

4. 代 理 人

東京都中央区日本橋3丁目10番5号
徳力ビル 株式会社 クラレ 内
電 話 東京 03 (271)1321 (代表)
(6747) 代理人 本 多 堅

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄